


PRODUCTION OF HIGH PURITY AQUEOUS HYDROGEN PEROXIDE SOLUTION**Publication number:** JP11139811 (A)**Publication date:** 1999-05-25**Inventor(s):** KOGURE NAOIKI; YOSHIDA HIROSHI**Applicant(s):** MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO**Classification:****- international:** C01B15/013; C01B15/00; (IPC1-7): C01B15/013**- European:****Application number:** JP19970306108 19971107**Priority number(s):** JP19970306108 19971107**Also published as:** JP3978546 (B2)**Abstract of JP 11139811 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a high purity aq. hydrogen peroxide soln. without decomposing hydrogen peroxide while preventing the oxidation deterioration of a reverse osmosis membrane by adding a specified amt. of a hydrogen peroxide decomposition inhibitor to an aq. soln. of purified hydrogen peroxide whose iron and chromium contents are \leq a specified value each and bringing the aq. soln. into contact with the reverse osmosis membrane so as to further purify the aq. soln.; **SOLUTION:** Crude hydrogen peroxide produced, e.g. by an anthraquinone method is purified preferably by one or more methods selected from among distillation, contact with a cation or anion exchange resin, contact with a chelate resin and contact with a reverse osmosis membrane and an aq. soln. of the purified hydrogen peroxide having ≤ 10 wt.ppb iron content, ≤ 10 wt.ppb chromium content and usually 10-70 wt.% hydrogen peroxide concn. is further purified. At this time, a hydrogen peroxide decomposition inhibitor that is preferably one or more selected from among ortho-phosphoric acid, pyrophosphoric acid, tripolyphosphoric acid, a phosphonic acid chelating agent, an acetic acid chelating agent and stannic acid (salt) is added to the aq. soln. by 0.2-300 $\mu\text{mol/l}$ and the aq. soln. is brought into contact with a reverse osmosis membrane.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-139811

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月25日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 1 B 15/013

識別記号

F I

C 0 1 B 15/013

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-306108

(22) 出願日 平成9年(1997)11月7日

(71) 出願人 000004486

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 木暮 直毅

神奈川県足柄上郡山北町950番地 三菱瓦

斯化学株式会社山北工場内

(72) 発明者 吉田 寛史

神奈川県足柄上郡山北町950番地 三菱瓦

斯化学株式会社山北工場内

(54) 【発明の名称】 高純度過酸化水素水溶液の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 過酸化水素の分解を伴わずに逆浸透膜の酸化劣化を抑えて、高純度の過酸化水素水溶液を長時間続けて製造する方法を提供する。

【解決手段】 鉄及びクロムの含有量がいずれも10重量ppb以下である精製過酸化水素水溶液をさらに精製させるに際し、過酸化水素分解抑制剤を0.2～300μmol/l添加して逆浸透膜に接触させることを特徴とする高純度過酸化水素水溶液の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 鉄及びクロムの含有量がいずれも10重量ppb以下である精製過酸化水素水溶液をさらに精製させるに際し、過酸化水素分解抑制剤を0.2〜300μmol/l添加して逆浸透膜に接触させることを特徴とする高純度過酸化水素水溶液の製造方法。

【請求項2】 過酸化水素分解抑制剤が、オルトリン酸、ヒロリン酸、トリポリリン酸、ホスホン酸系キレート剤、酢酸系キレート剤及びスズ酸並びにそれらの塩から選ばれる少なくとも1種である請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 精製過酸化水素水溶液が、蒸留、イオン交換樹脂と接触、キレート樹脂と接触及び逆浸透膜との接触から選ばれる少なくとも1つの方法により精製された過酸化水素水溶液である請求項1記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、過酸化水素水溶液中に含有される金属成分及び全有機炭素成分(TOC)を除去する高純度過酸化水素水溶液の製造方法に関する。該過酸化水素水溶液は、半導体工業においてウェハー等の洗浄に有用である。

【0002】

【従来の技術】過酸化水素水溶液は、半導体工業においてシリコンウェハー等の洗浄用薬品として広く使用されてきた。近年、半導体の高集積化が進むにつれて、過酸化水素水溶液に対する高純度化の要求がより高くなっている。

【0003】過酸化水素は、有機溶媒中においてアントラキノン類の酸化還元反応を利用したいわゆる自動酸化法にて製造されており、生成した過酸化水素を水によって抽出して過酸化水素水溶液とするのが一般的である。この水抽出後の過酸化水素水溶液中には、反応に使用した有機溶剤由来の有機炭素成分や装置材質等から混入してくる金属成分等が含まれるため過酸化水素が分解するおそれがあり、これを回避するため抽出時または抽出後の水溶液に過酸化水素分解抑制剤としてリン酸等が通常添加される。

【0004】こうして得られた過酸化水素水溶液を半導体工業向けの高純度過酸化水素水溶液とするため、蒸留による方法、アニオン交換樹脂との接触による方法、カチオン交換樹脂との接触による方法、キレート樹脂との接触による方法等を単独または組み合わせる用いることにより精製している。しかしながら、これらの方法では過酸化水素水溶液中に含まれるアルミニウム、クロム、鉄、ニッケル等の金属類、硫酸、塩酸、硝酸等のアニオン類、一部の有機炭素成分の除去が行われるものの、有機炭素成分の除去効果が充分ではなく、より高い効率での有機物の除去手段が求められてきた。

【0005】この手段の一つとして逆浸透膜法による方法が、特開平7-33408号公報、特開平7-109109号公報、特開平8-151203号公報に示されている。これらでは、不純物濃度が高い過酸化水素水溶液を精製し高純度化する方法が示されているが、不純物濃度が高い場合には、過酸化水素は特に不安定となるため種々の問題が生ずる。その一つは過酸化水素が分解すると発熱を伴うため過酸化水素水溶液の温度が上昇し分解が促進され、甚だしくは爆発的な分解を起こす危険性があることである。また、他の問題は、過酸化水素の分解時に生ずる酸素および酸素ラジカルにより逆浸透膜が酸化されるため膜の不純物阻止率が低下し、膜の寿命が短くなることである。

【0006】ここで、逆浸透膜法は、膜に接する不純物濃度の異なる2種類の溶液間に生ずる浸透圧以上の圧力を加え、本来の溶質の浸透方向に対し逆方向に浸透させ溶液を精製する方法であり、精製中に不純物が濃縮されていく溶液と不純物が減らされていく溶液を生じているのが普通である。よって、過酸化水素水溶液の精製に逆浸透膜法を用いた場合、不純物が濃縮されていく過酸化水素水溶液を生じ、過酸化水素が爆発的に分解する危険性を増し、逆浸透膜の寿命が著しく短くなるという問題が生じる。

【0007】上記より、逆浸透膜を安全かつ効果的に精製に利用するためには、予め不純物を取り除いた過酸化水素水溶液を逆浸透膜に接触することが望ましい。しかしながら、予め不純物を取り除いた過酸化水素水溶液を逆浸透膜に接触した場合にも、過酸化水素が爆発的に分解する危険性はないものの、逆浸透膜の寿命は十分ではなく、コスト面から工業的に利用することは困難であった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、逆浸透膜法による極めて高純度な過酸化水素水溶液の製造において、過酸化水素水溶液を精製する際の逆浸透膜の劣化を抑え、長時間の過酸化水素水溶液の高純度精製を可能にすることを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記課題に対し、鋭意研究を行った結果、精製された過酸化水素水溶液には、過酸化水素分解抑制剤の含有量が少なくなると、逆浸透膜の寿命に影響を与え、劣化を著しく本発明を完成させるに至った。即ち本発明は、鉄及びクロムの含有量がいずれも10重量ppb以下である精製過酸化水素水溶液をさらに精製するに際し、過酸化水素分解抑制剤を0.2〜300μmol/l添加して逆浸透膜に接触させることを特徴とする高純度過酸化水素水溶液の製造方法に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】以下に、本発明に関して詳細に説

明する。本発明においては、鉄及びクロムの濃度をいずれも10重量ppb以下とした精製過酸化水素水溶液を用いる。また、過酸化水素濃度は通常10～70重量%である。この様な精製過酸化水素水溶液は、アントラキノン法により製造された粗過酸化水素を公知な精製法である蒸留、カチオン交換樹脂との接触、キレート樹脂との接触、アニオン交換樹脂との接触及び逆浸透膜との接触から選ばれる単独または複数の方法の組み合わせにより得ることができ、従来半導体工業において使用されてきた精製過酸化水素水溶液を含む。

【0011】過酸化水素水溶液に添加する過酸化水素分解抑制剤は、オルトリン酸、ピロリン酸、トリポリリン酸、ホスホン酸系キレート剤、酢酸系キレート剤及びスズ酸並びにそれらの塩から選ばれる少なくとも1種である。ホスホン酸系キレート剤として、アミノトリ(メチレンホスホン酸)、1-ヒドロキシエチレンジ-1,1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ヘキサメチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)、ニトリロメチレンホスホン酸及び1,2-アプロピレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)等並びにこれらの塩が挙げられ、酢酸系キレート剤として、エチレンジアミンテトラ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、トリエチレントラミンヘキサ酢酸、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミンテトラ酢酸及びニトリロリン酸等並びにこれらの塩が挙げられる。添加量は0.2～300 $\mu\text{mol/l}$ の範囲であり、好ましくは0.5～50 $\mu\text{mol/l}$ の範囲である。ここで、過酸化水素分解抑制剤の添加方法は、バッチ式、半連続式又は連続式のいずれでもよい。

【0012】逆浸透装置としては、平膜、スパイラルモジュール等の逆浸透膜を固定支持する耐压容器と加圧手段を有する逆浸透膜法により液体を精製する装置を使用することができる。例えば逆浸透膜の平膜一枚で隔離したいわゆる平板型のもの、逆浸透膜(メムbran)とスベーパー又はネットィングを重ね、多重に巻いたいわゆるスパイラルモジュール型のものなどである。逆浸透膜としては特に制限はないが、有機物の阻止能が高く、かつ耐酸化性の高い低圧高阻止逆浸透膜が望ましく、この様な膜としては芳香族架橋ポリアミドとポリスルホン系高分子及び/又はポリエステル系高分子からなる複合膜を挙げることができる。例えば、日東電工製逆浸透膜ES-10、ES-20等である。加圧圧力としては低圧逆浸透膜の一般的な操作圧力である0.49～1.5MPaの範囲で行えばよい。また、加圧時の温度としては室温である20～30℃の範囲でよいが、-10℃程度まで冷却してもよい。

【0013】

【実施例】以下、実施例により、本発明についてさらに詳しく説明する。なお、実施例中のTOC濃度はTOC

計により、鉄及びクロムはICP-MS装置により測定した。

実施例1

蒸留により精製された過酸化水素濃度が60重量%、鉄濃度1重量ppb、クロム濃度0.1重量ppb、TOC濃度21重量ppmの過酸化水素水溶液に過酸化水素分解抑制剤としてオルトリン酸を0.3 $\mu\text{mol/l}$ およびピロリン酸を0.2 $\mu\text{mol/l}$ 添加した。この過酸化水素水溶液を以下の条件にて繰り返し加圧通液した。

【0014】日東電工製逆浸透膜ES-10の平膜(膜面積32 cm^2)を装着したバッチ式加圧セルに精製に供する過酸化水素水溶液150mlを充填し、攪拌下に窒素ガスにより加圧圧力0.49MPa、20℃にて100ml通液した。その後、セル内部に残存する不純物が濃縮された過酸化水素水溶液を取り出し、再度精製に供する過酸化水素水溶液を加圧セルに150ml充填し加圧せずに放置した。この間、セルは、20℃に保ち攪拌を継続して実施した。1回目の通液開始時間から8時間経過後再度1回目の通液と同条件にて100mlを加圧通液した。以後8時間サイクルにて上記操作を繰り返し実施し、各回の所要時間から膜面積当たりの透過速度を求め、また透過した高純度過酸化水素水溶液中のTOC濃度を測定した。

【0015】膜が劣化した場合には、膜面積当たりの透過速度が著しく増大すると共に、不純物除去能が低下したTOC濃度が大きくなることから膜の劣化状態と精製度の確認を行った。1回目及び20回目の通液結果を表-1に示す。

【0016】比較例1

過酸化水素分解抑制剤を添加しなかった過酸化水素水溶液を用いたこと以外は実施例1と同様に操作した。1回目及び20回目の通液結果を表-1に示す。

【0017】実施例2

アニオン交換樹脂およびカチオン交換樹脂を充填したカラムへの通液により精製された過酸化水素濃度が30重量%、鉄濃度0.1重量ppb、クロム濃度0.1重量ppb未満、TOC濃度7重量ppmの過酸化水素水溶液に過酸化水素分解抑制剤としてオルトリン酸を30 $\mu\text{mol/l}$ 添加した。この過酸化水素水溶液を、実施例1と同様に操作した。1回目及び15回目の通液結果を表-1に示す。

【0018】実施例3

過酸化水素分解抑制剤としてオルトリン酸を16 $\mu\text{mol/l}$ 及びエチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)ナトリウムを1.5 $\mu\text{mol/l}$ 添加したこと以外は実施例1と同様に操作した。1回目及び15回目の通液結果を表-1に示す。

【0019】比較例2

過酸化水素分解抑制剤を添加しなかった過酸化水素水溶

液を用いたこと以外は実施例1と同様に操作した。1回目及び15回目の通液結果を表-1に示す。

【0020】比較例3

過酸化水素濃度30重量%、鉄濃度50重量ppb、クロム濃度20重量ppb、TOC濃度8重量ppmの過酸化水素水溶液にオルトリン酸を30μmol/l添加した。この過酸化水素水溶液を実施例1と同様に操作した。1回目及び10回目の通液結果を表-1に示す。

【0021】実施例4

アニオン交換樹脂及びカチオン交換樹脂を充填したカラムへの通液により精製された過酸化水素濃度31重量%、TOC濃度10重量ppm、鉄濃度1重量ppb、クロム濃度0.1重量ppbの過酸化水素水溶液に過酸化水素分解抑制剤としてピロリン酸を30μmol/l添加した。この過酸化水素水溶液を日東電工製逆浸透膜ES-20を装着した平膜型の連続通液セル(膜面積60cm²)に、高圧ポンプで0.75MPaに加圧し流

量0.31/h、操作温度25℃において通液し20リットルの高純度過酸化水素水溶液を得た。この時の平均膜透過速度及び得られた高純度過酸化水素水溶液中のTOC濃度を表-1に示す。

【0022】比較例4

過酸化水素分解抑制剤を添加しなかった過酸化水素水溶液を用いたこと以外は実施例4と同様に操作した。この時の平均膜透過速度および得られた高純度過酸化水素水溶液中のTOC濃度を表-1に示す。

【0023】

【発明の効果】本発明により、過酸化水素の分解を伴わずに逆浸透膜の酸化劣化が抑えられ、極めて高純度の過酸化水素水溶液を長時間続けて製造する方法が提供される。精製された過酸化水素水溶液は半導体工業においてウェハー洗浄等に好適に使用されるものである。

【0024】

【表1】

	繰り返し回数 (回目)	膜透過速度 l / (h · m ²)	TOC濃度 μg / ml
実施例1	1	11	7
	20	12	7
比較例1	1	11	7
	20	18	12
実施例2	1	16	1
	15	16	1
実施例3	1	15	1
	15	15	2
比較例2	1	16	1
	15	35	4
比較例3	1	16	2
	10	41	7
実施例4	--	18	2
比較例4	--	38	5